

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-080523

(43)Date of publication of application : 19.03.2002

(51)Int.Cl.

C08F 4/80

C08F 12/08

C08F 20/12

(21)Application number : 2000-268805

(71)Applicant : KURARAY CO LTD
DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 05.09.2000

(72)Inventor : SAWAMOTO MITSUO
UEGAKITO MASAMI
OKAMOTO YOSHIO
ANDO TAKESHI
ABE KÖYOMI
WATANABE YASUHIRO
TERADA KAZUTOSHI
OTAKE TOMIAKI
OKANO YOSHIMICHI
NISHIMURA MASAMICHI(54) LIVING RADICAL POLYMERIZATION INITIATOR SYSTEM AND METHOD FOR
PRODUCING POLYMER USING THE SYSTEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a living radical polymerization initiator system applicable to a wide range in terms of the kinds and combinations of radically polymerizable monomers and capable of easily and more quickly producing a polymer having narrow molecular weight distribution while controlling the molecular weight.

SOLUTION: The living radical polymerization initiator system is composed of (A) a halogenopentamethyl cyclopentadienyl bis(triarylphosphine) ruthenium, (B) an α -halogenocarbonyl compound or an α -halogenocarboxylic acid ester and (C) an amine.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-80523

(P2002-80523A)

(43)公開日 平成14年3月19日(2002.3.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 4/80		C 0 8 F 4/80	4 J 0 1 5
12/08		12/08	
20/12		20/12	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-268805(P2000-268805)

(22)出願日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(出願人による申告) 国等の委託研究成果に係る特許出願(平成11年度、新エネルギー産業総合開発機構委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71)出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 澤本 光男

京都府京都市左京区静海市原町920-23

(72)発明者 上垣外 正己

京都府京都市左京区修学院登り内町11-50

フレグランスヒエイビューB棟203号

(74)代理人 100095588

弁理士 田治米 登 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リビングラジカル重合開始剤系及びそれを用いる重合体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 ラジカル重合性単量体の種類及び組み合わせに関して幅広い範囲で適用可能なリビングラジカル重合開始剤系であって、分子量を制御しつつ、分子量分布の狭い重合体を容易に且つ従来より高速に製造することができるリビングラジカル重合開始剤系を提供する。

【解決手段】 下記の成分(A)、(B)及び(C)：

(A) ハロゲンペンタメチルシクロペンタジエニルビス(トリアリールホスフィン) ルテニウム；

(B) α -ハロゲンカルボニル化合物又は α -ハロゲンカルボン酸エステル；及び

(C) アミン

からリビングラジカル重合開始剤系を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分(A)、(B)及び(C)：

(A) ハロゲンペンタメチルシクロペンタジエニルビス(トリアリールホスフィン) ルテニウム；

(B) α -ハロゲンカルボニル化合物又は α -ハロゲンカルボン酸エステル；及び

(C) アミン

からなることを特徴とするリビングラジカル重合開始剤系。

【請求項2】 成分(A)がクロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス(トリアリールホスフィン) ルテニウムである請求項1記載のリビングラジカル重合開始剤系。

【請求項3】 成分(C)が脂肪族アミンである請求項1又は2記載のリビングラジカル重合開始剤系。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のリビングラジカル重合開始剤系の存在下で、少なくとも一種のラジカル重合性単量体をリビングラジカル重合させることを特徴とする重合体の製造方法。

【請求項5】 ラジカル重合性単量体がスチレン系単量体、メタクリル酸エステル及びアクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一種のラジカル重合性単量体である請求項4記載の製造方法。

【請求項6】 少なくとも二種のラジカル重合性単量体を用いて共重合させる請求項4記載の製造方法。

【請求項7】 スチレン系単量体、メタクリル酸エステル及びアクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも二種のラジカル重合性単量体を用いる請求項6記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リビングラジカル重合開始剤系及びそれを用いる重合体の製造方法に関する。より詳しくは、本発明は、ラジカル重合性単量体の種類及び組み合わせに関して幅広い範囲で適用可能なリビングラジカル重合開始剤系に関し、更に、そのリビングラジカル重合開始剤系を使用し、分子量を制御しつつ、分子量分布の狭い重合体を容易に且つ従来より高速に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】リビング重合によれば、分子量、分子量分布及び末端構造などを制御しつつ重合体を製造することができる。例えば、アニオン重合、配位アニオン重合あるいはカチオン重合にリビング重合を適用した場合には、重合度等が制御されたブロックポリマーや末端官能化ポリマーなどが製造できる。しかし、アニオン重合、配位アニオン重合あるいはカチオン重合自体に適用可能な単量体は、ラジカル重合に適用可能な広範囲の単量体の種類に比べて、特定のものに限られるため、アニオン重合、配位アニオン重合あるいはカチオン重合へのリビ

ング重合の適用範囲は必然的に狭いという問題がある。

【0003】一方、広範囲の単量体に適用可能なラジカル重合へのリビング重合の適用は、成長末端の重合停止や連鎖移動等の副反応を起こしやすいために困難とされてきたが、近年、末端が不活性化されたものと活性化されたものの平衡反応を利用した広義でのリビング重合が可能となってきた。その例としては、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの(Macromolecules, vol. 27, 7228(1994))、有機ハロゲン化合物と遷移金属錯体とを組み合わせた開始剤系を用いるもの等が挙げられる。

【0004】特に、有機ハロゲン化合物と遷移金属錯体とを組み合わせた開始剤系を用いるものは、広範囲の単量体に適用できる点、既存の設備に適用可能な重合温度を採用できる点等で有用であり、具体的には、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム等の遷移金属錯体と、四塩化炭素、1-フェニルエチルクロリドあるいはエチル-2-プロモイソブチレート等の有機ハロゲン化合物(重合開始剤)と、アルミニウムアルコキシ化合物等のルイス酸から成る重合開始剤系(リビングラジカル重合開始剤系)を用いたもの等が提案されている(Macromolecules, vol. 28, 1721(1995); J. Am. Chem. Soc., 117, 5614(1995); 特開平8-41117号公報；特開平9-208616号公報等参照)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、有機ハロゲン化合物と遷移金属錯体とを組み合わせた、前述したようなリビングラジカル重合開始剤系を使用してラジカル重合を行う場合、本発明者等の得た知見によれば、所期の重合結果を得るためには、リビングラジカル重合させるべき単量体の種類に応じて遷移金属錯体の中心金属あるいは配位子を変更しなければならないという問題がある。従って、一つのリビングラジカル重合開始剤系を広範囲の単量体に適用することあるいは二種以上の単量体を用いた共重合に適用することは実質上困難である。

【0006】また、単量体の反応性に応じ、成長末端の重合停止や連鎖移動等の副反応を抑制しつつ分子量及び分子量分布を高いレベルで制御するためには、非常に重合の遅い開始剤系を適用する必要があり、単量体によっては実用的な時間で重合体を製造することが困難な場合がある。

【0007】本発明は、分子量を制御しつつ、分子量分布の狭いラジカル重合体を容易に且つ従来より高速に製造でき、しかもラジカル重合性単量体の種類及び組み合わせに関して幅広い範囲で適用可能なリビングラジカル重合開始剤系を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、遷移金属錯体として特定のルテニウム錯体を選択し、その特定のルテニウム錯体を特定の有機ハロゲン化合物及び特定の活

性化剤と組み合わせてリビングラジカル重合開始剤系を構成させることにより上述の課題が解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】即ち本発明は、下記の成分(A)、(B)及び(C)：

(A) ハロゲンペンタメチルシクロペンタジエニルビス(トリアリールホスフィン)ルテニウム；

(B) α -ハロゲンカルボニル化合物又は α -ハロゲンカルボン酸エステル；及び

(C) アミン

からなることを特徴とするリビングラジカル重合開始剤系である。

【0010】また、本発明は、上述のリビングラジカル重合開始剤系の存在下で、少なくとも一種のラジカル重合性単量体をリビングラジカル重合させることを特徴とする重合体の製造方法も提供する。

【0011】なお、この製造方法において、ラジカル重合性単量体として少なくとも二種のラジカル重合性単量体を用いる場合には、得られる重合体は共重合体となる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】本発明のリビングラジカル重合開始剤系は、遷移金属錯体(成分(A))としてハロゲンペンタメチルシクロペンタジエニルビス(トリアリールホスフィン)ルテニウムを使用し、有機ハロゲン化合物(重合開始剤(成分(B)))として α -ハロゲンカルボニル化合物又は α -ハロゲンカルボン酸エステルを使用し、活性化剤としてアミン(成分(C))を使用する。

【0014】本発明においては、成分(A)の遷移金属錯体としてハロゲンペンタメチルシクロペンタジエニルビス(トリアリールホスフィン)ルテニウムを使用するが、中心金属のルテニウムに対する配位子の一つであるペンタメチルシクロペンタジエニル基を他の配位性の基(例えば、シクロペンタジエニル基)に置き換えると、本発明の作用効果が十分には達成されなくなる。その理由は、ペンタメチルシクロペンタジエニルが適度な電子供与性基であるため、それを配位子の一つとする遷移金属錯体が適度な酸化還元能力を有し、その結果、重合開始剤及び重合体の成長末端の炭素-ハロゲン結合を持つ構造とその構造が遷移金属錯体によりラジカル的に解離して形成される炭素ラジカルとの間の平衡反応を効率よく活性化できるためではないかと推定される。

【0015】成分(A)の好ましい具体例としては、クロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム等のクロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス(トリアリールホスフィン)ルテニウム等を挙げることができる。

【0016】本発明のリビングラジカル重合開始剤系においては、重合開始剤として成分(B)の α -ハロゲン

カルボニル化合物又は α -ハロゲンカルボン酸エステルを使用する。

【0017】成分(B)が α -ハロゲンカルボニル化合物である場合、その好ましい具体例として2,2-ジクロロアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトン等を挙げることができる。また、成分(B)が α -ハロゲンカルボン酸エステルである場合、その好ましい具体例として2-ブロモ-2-メチルプロパン酸エチル、2-クロロ-2,4,4-トリメチルグルタル酸ジメチル、1,2-ビス(α -ブロモプロピオニルオキシ)エタン等を挙げることができる。

【0018】本発明のリビングラジカル重合開始剤系においては、活性化剤として成分(C)のアミンを使用する。そのようなアミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン等の脂肪族第一級アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン等の脂肪族第二級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン等の脂肪族第三級アミン等の脂肪族アミン；N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン、1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレントトラアミン等の脂肪族ポリアミン；アニリン、トルイジンなどの芳香族第一級アミン、ジフェニルアミンなどの芳香族第二級アミン、トリフェニルアミンなどの芳香族第三級アミン等の芳香族アミンなどを挙げることができる。中でも、脂肪族アミンが好ましく、特にブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミンなどが好ましい。

【0019】本発明のリビングラジカル重合開始剤系における各成分の含有割合については、必ずしも限定されるものではないが、成分(B)に対する成分(A)の割合が低すぎると重合が遅くなる傾向があり、逆に、高すぎると得られる重合体の分子量分布が広がる傾向があるので、成分(A)：成分(B)のモル比は0.05：1～1：1の範囲であることが好ましい。また、成分(B)に対する成分(C)の割合が低すぎると重合が遅くなり、逆に、高すぎると得られる重合体の分子量分布が広がる傾向があるので、成分(B)：成分(C)のモル比は1：1～1：10の範囲内であることが好ましい。

【0020】本発明のリビングラジカル重合開始剤系は、通常、使用直前に成分(A)の遷移金属錯体、成分(B)の重合開始剤、及び成分(C)の活性化剤を常法により混合することにより製造することができる。また、成分(A)の遷移金属錯体、成分(B)の重合開始剤及び成分(C)の活性化剤をそれぞれ別々に保管しておき、重合反応系中にそれぞれ別々に添加し、重合反応系中で混合してリビングラジカル重合開始剤系として機

能するようにしてもよい。

【0021】次に、本発明のリビングラジカル重合開始剤系を使用する重合体（共重合体の場合を含む）の製造方法について説明する。

【0022】この製造方法は、基本的には本発明のリビングラジカル重合開始剤系の存在下、ラジカル重合性単量体を、トルエンなどの溶剤中でリビング重合させるものである。これにより、重合率の増大にほぼ比例して、得られる重合体の数平均分子量（ M_n ）を増大させることができ、さらに重量平均分子量／数平均分子量（ M_w / M_n ）で表される分子量分布を1に近い値とすることができる。従って、重合の進行時に、連鎖停止や移動反応による重合体の生成を抑制して、リビング重合を進行させることができる。更に、二種類以上の単量体を組み合わせ、ランダム共重合を行っても分子量を制御し分子量分布を1に近い値とすることができる。また、第一段階として一種類の単量体もしくは二種類以上の単量体混合物の重合がほぼ完了した重合反応系に、第二段階として新たに一種類の単量体もしくは二種類以上の単量体混合物を添加すれば、分子量分布を1に近い値を保持したまま数平均分子量を増大させることができ、ブロック共重合体の製造ができる。その後、同様に第三段階もしくはそれ以上の段階で逐次的に、一種類の単量体もしくは二種類以上の単量体混合物を添加すれば、トリブロックあるいはそれ以上のマルチブロック共重合体を製造することができる。

【0023】本発明の製造方法に従うリビングラジカル重合反応で使用するラジカル重合性単量体としては、汎用性及び本発明の効果の顕著さの点から、スチレン系単量体、メタクリル酸エステル及びアクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一種類のラジカル重合性単量体が好ましい。スチレン系単量体としては、スチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-クロロスチレン等が挙げられ、特に好ましい例はスチレンである。メタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル等が挙げられ、特に好ましい例はメタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル等である。また、アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられ、特に好ましい例は、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等である。その他に、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸アミド、N-置換（メタ）アクリル酸アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマル酸無水物、フマル酸メチル、フマル酸エチル等のラジカル重合性単量体を使用することができる。なお、上記の「（メタ）アクリル酸」は「メタクリル酸」及び「アクリル酸」の総称で

ある。

【0024】本発明の製造方法において、重合反応系内のラジカル重合性単量体の初期濃度は、必ずしも限られるものではないが、低すぎると反応が遅すぎ、高すぎると生成ラジカルの単量体への連鎖移動反応が増大し、得られる重合体の分子量分布が広がるので、好ましくは0.5～8mol（モル）／L（リットル）、特に好ましいのは1～4mol／Lの範囲である。その際における各成分の重合系内の濃度についても必ずしも限られるものではないが、ラジカル重合単量体の濃度に応じて差はあるものの、成分（B）の重合開始剤濃度は、好ましくは0.1～100mmol（ミリモル）／L（リットル）、特に好ましくは0.5～50mmol／Lである。成分（A）の遷移金属錯体の濃度は、好ましくは0.1～50mmol／L、特に好ましくは0.5～10mmol／Lである。また、成分（C）のアミンの濃度は、好ましくは1～200mmol／L、特に好ましくは10～50mmol／Lである。

【0025】本発明の製造方法において、リビングラジカル重合反応開始に際しては、窒素のような不活性気体の雰囲気下、反応容器に、単量体、溶媒、アミン（成分（C））及び遷移金属錯体（成分（A））からなる混合物を調製し、これに重合開始剤（成分（B））を加えることが好ましい。このようにして得られた混合物を、例えば、60～120℃の範囲内の温度に加温することにより重合を開始させることができる。

【0026】重合反応終了後、例えば、重合反応系を0℃以下、好ましくは-78℃程度に冷却して反応を停止させ、ついでトルエン等の有機溶媒で反応混合液を希釈し、希塩酸にて重合開始剤系の金属成分などを除去した後、揮発分を蒸発させることによって重合体を得ることができる。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0028】なお、以下の実施例ならびに比較例において、特に断りのない限り、操作は全て乾燥窒素ガス雰囲気下で行い、試薬類は容器から注射器により採取し、反応系に添加した。また、溶媒及び単量体は、蒸留によって精製し、更に乾燥窒素ガスを吹き込んだ後に用いた。

【0029】重合体の重合率は、反応混合液中の単量体の濃度をガスクロマトグラフィー（内部標準物質：n-オクタン）にて分析し、その分析値に基づき算出した。

【0030】得られた重合体の数平均分子量（ M_n ）、重量平均分子量（ M_w ）及び分子量分布（ M_w / M_n ）の値は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）を用いて、次の条件にて測定し、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸メチル及びポリ（メタクリル酸メチル-アクリル酸メチル）ランダム共重合体はポリメタクリル酸メチル換算にて、ポリスチレンはポリ

スチレン換算にて算出した。

カラム：ショーデックスK-805L（3本直列）

溶媒：クロロホルム

温度：40℃

検出器：RI及びUV

流速：1ml/分

【0031】実施例1

メタクリル酸メチル4.28ml（40.1mmol）、トルエン3.57ml及びn-オクタン0.856mlをシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。この混合溶液にジブチルアミンの500mmol/Lトルエン溶液0.800ml（0.401mmol）を加え、ついでクロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム31.9mg（0.0401mmol）を室温で加えて十分に攪拌し、最後に2-クロロ-2,4,4-トリメチルグルタル酸ジメチルの802mmol/Lトルエン溶液0.499ml（0.401mmol）を加えた。得られた混合物を80℃に加熱することにより重合反応を開始させた。

【0032】重合反応を開始後6時間経過した時点で、反応混合液を-78℃に冷却することにより、重合反応を停止させた。メタクリル酸メチルの重合率は31%であり、また、反応混合液中に存在するポリメタクリル酸メチルの数平均分子量（Mn）は3800、重合平均分子量（Mw）は4100で、従ってMw/Mnは1.08であった。さらに、そのGPC曲線は単峰性であった。

【0033】実施例2

実施例1において、重合反応を開始して50時間後に停止させた以外は、実施例1と同様に重合反応を行い、同様に分析した。その結果、メタクリル酸メチルの重合率は95%、反応系中に存在するポリメタクリル酸メチルのMnは12700、Mwは14900、Mw/Mnは1.17であり、GPC曲線は単峰性であった。

【0034】実施例2を実施例1と比較すれば明らかに重合率を増大させると、それにほぼ比例して得られる重合体のMnが増大するが、Mw/Mnの値が1に近い値に保たれていることが分かる。

【0035】比較例1

メタクリル酸メチル4.28ml（40.1mmol）、トルエン1.28ml及びn-オクタン0.856mlをシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。この混合溶液にアルミニウムトリイソプロポキシドの125mmol/Lトルエン溶液3.20ml（0.401mmol）を加え、ついでジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム191.8mg（0.200mmol）を室温で加えて十分に攪拌し、最後にジクロロアセトフェノンの1030mmol/Lトルエン溶液0.389ml（0.401mmol）を加えた。得ら

れた混合物を80℃に加熱することにより重合反応を開始させた。

【0036】重合反応を開始して150時間経過後、反応混合液を-78℃に冷却することにより、重合反応を停止させた。メタクリル酸メチルの重合率は94%であり、また、反応混合液中に存在するポリメタクリル酸メチルのMnは9000、Mwは12900で、従ってMw/Mnは1.43であった。

【0037】実施例1及び2と比較例1とを比較すれば明らかなように、本発明の開始剤系を用いた場合は、本発明の範囲外である遷移金属錯体としてジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、活性化剤としてアルミニウムトリイソプロポキシドを用いた場合に比べ分子量分布が狭くかつ重合が速いことが分かる。

【0038】比較例2

メタクリル酸メチル4.28ml（40.1mmol）、トルエン1.17ml及びn-オクタン0.856mlをシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。この混合溶液にアルミニウムトリイソプロポキシドの125mmol/Lトルエン溶液3.20ml（0.401mmol）を加え、ついでクロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム31.9mg（0.0401mmol）を室温で加えて十分に攪拌し、最後に2-クロロ-2,4,4-トリメチルグルタル酸ジメチルの802mmol/Lトルエン溶液0.499ml（0.401mmol）を加えた。得られた混合物を80℃に加熱することにより重合反応を開始させた。

【0039】重合反応を開始後313時間経過した時点で、反応混合液を-78℃に冷却することにより、重合反応を停止させた。メタクリル酸メチルの重合率は92%であり、また、反応混合液中に存在するポリメタクリル酸メチルの数平均分子量（Mn）は9600、重合平均分子量（Mw）は11200で、従ってMw/Mnは1.17であった。

【0040】実施例2と比較例2とを比較すれば明らかなように、本発明の開始剤系を用いた場合は、本発明の範囲外である活性化剤としてアルミニウムトリイソプロポキシドを用いた場合に比べ分子量及び分子量分布を制御しつつ重合が速いことが分かる。

【0041】実施例3

スチレン5.04ml（44.0mmol）、トルエン3.52ml及びn-オクタン1.01mlをシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。この混合溶液にジブチルアミンの500mmol/Lトルエン溶液0.880ml（0.440mmol）を加え、ついでクロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム35.0mg（0.0440mmol）を室温で加えて十分に攪拌し、最後に2-クロロ-2,4,4-トリメチルグルタル酸ジメチルの80

2 mmol/Lトルエン溶液0.549 ml (0.440 mmol)を加えた。得られた混合物を100℃に加熱することにより重合反応を開始させた。

【0042】重合反応を開始後8時間経過した時点で、反応混合液を-78℃に冷却することにより、重合反応を停止させた。スチレンの重合率は22%であり、また、反応混合液中に存在するポリスチレンのMnは2900、Mwは3100で、従ってMw/Mnは1.07であった。さらに、そのGPC曲線は単峰性であった。

【0043】実施例4

実施例3において、重合反応を開始して51時間後に停止させた以外は、実施例3と同様に重合反応を行い、同様に分析した。その結果、スチレンの重合率は91%、反応系中に存在するポリスチレンのMnは11000、Mwは12000、Mw/Mnは1.09であり、GPC曲線は単峰性であった。

【0044】実施例4を実施例3と比較すれば明らかに重合率を増大させると、それにほぼ比例して得られる重合体のMnが増大するが、Mw/Mnの値が1に近い値に保たれていることが分かる。

【0045】比較例3

スチレン2.52 ml (22.0 mmol)、トルエン4.24 ml及びn-オクタン0.504 mlをシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。この混合溶液にアルミニウムトリイソプロポキシドの125 mmol/Lトルエン溶液3.52 ml (0.440 mmol)を加え、ついでジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム105.5 mg (0.110 mmol)を室温で加えて十分に攪拌し、最後に2-ブロモ-2-メチルプロパン酸エチルの1030 mmol/Lトルエン溶液0.214 ml (0.220 mmol)を加えた。得られた混合物を100℃に加熱することにより重合反応を開始させた。

【0046】重合反応を開始して50時間経過した時点で、反応混合液を-78℃に冷却することにより、重合反応を停止させた。スチレンの重合率は90%であり、また、反応混合液中に存在するポリスチレンのMnは9500、Mwは16800で、従ってMw/Mnは1.77であった。

【0047】実施例3及び4と比較例3とを比較すれば明らかに、本発明の開始剤系を用いた場合は、本発明の範囲外である遷移金属錯体としてジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、活性化剤としてアルミニウムトリイソプロポキシドを用いた場合に比べ分子量分布は狭いことが分かる。

【0048】実施例5

アクリル酸メチル3.42 ml (38.0 mmol)、トルエン4.27 ml及びn-オクタン0.684 mlをシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。この混合溶液にジブチルアミンの500 mmol/Lトルエン

溶液0.760 ml (0.380 mmol)を加え、ついでクロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム30.3 mg (0.0381 mmol)を室温で加えて十分に攪拌し、最後に2-ブロモ-2-メチルプロパン酸エチルの1030 mmol/Lトルエン溶液0.369 ml (0.380 mmol)を加えた。得られた混合物を80℃に加熱することにより重合反応を開始させた。

【0049】重合反応を開始後2時間経過した時点で、反応混合液を-78℃に冷却することにより、重合反応を停止させた。アクリル酸メチルの重合率は37%であり、また、反応混合液中に存在するポリアクリル酸メチルのMnは3100、Mwは4000で、従ってMw/Mnは1.29であった。さらに、そのGPC曲線は単峰性であった。

【0050】実施例6

実施例5において、重合反応を開始して24時間後に停止させた以外は、実施例5と同様に重合反応を行い、同様に分析した。その結果、アクリル酸メチルの重合率は91%、反応系中に存在するポリアクリル酸メチルのMnは8800、Mwは11200、Mw/Mnは1.27であり、GPC曲線は単峰性であった。

【0051】実施例6を実施例5と比較すれば明らかに重合率を増大させると、それにほぼ比例して得られる重合体のMnが増大するが、Mw/Mnの値が1に近い値に保たれていることが分かる。

【0052】比較例4

アクリル酸メチル1.71 ml (19.0 mmol)、トルエン4.22 ml及びn-オクタン0.342 mlをシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。この混合溶液にアルミニウムトリイソプロポキシドの125 mmol/Lトルエン溶液3.04 ml (0.380 mmol)を加え、ついでジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム91.1 mg (0.0950 mmol)を室温で加えて十分に攪拌し、最後に2-ブロモ-2-メチルプロパン酸エチルの1030 mmol/Lトルエン溶液0.185 ml (0.190 mmol)を加えた。得られた混合物を80℃に加熱することにより重合反応を開始させた。

【0053】重合反応を開始後145時間経過した時点で、反応混合液を-78℃に冷却することにより、重合反応を停止させた。アクリル酸メチルの重合率は95%であり、また、反応混合液中に存在するポリアクリル酸メチルのMnは6800、Mwは10900で、従ってMw/Mnは1.60であった。

【0054】実施例5及び6と比較例4とを比較すれば明らかに、本発明の開始剤系を用いた場合は、本発明の範囲外である遷移金属錯体としてジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、活性化剤としてアルミニウムトリイソプロポキシドを用いた場合に比

べ分子量分布が狭くかつ重合が速いことが分かる。

【0055】実施例7

メタクリル酸メチル3.21ml (30.0mmol)、アクリル酸メチル2.70ml (30.0mmol)、トルエン5.66ml及びn-オクタン1.18mlをシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。この混合溶液にトリブチルアミンの400mmol/Lトルエン溶液1.50ml (0.600mmol)を加え、ついでクロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム47.8mg (0.0600mmol)を室温で加えて十分に攪拌し、最後に2-クロロ-2,4,4-トリメチルグルタル酸ジメチルの802mmol/Lトルエン溶液0.748ml (0.600mmol)を加えた。得られた混合物を80℃に加熱することにより重合反応を開始させた。

【0056】重合反応を開始後59時間経過後、反応混合液を-78℃に冷却することにより、重合反応を停止させた。メタクリル酸メチル及びアクリル酸メチルの重合率はそれぞれ90%及び59%であり、また、反応混合液中に存在するポリ(メタクリル酸メチル-アクリル酸メチル)ランダム共重合体のMnは9000、Mwは10900で、従ってMw/Mnは1.21であった。

【0057】比較例5

メタクリル酸メチル2.14ml (20.0mmol)、アクリル酸メチル1.80ml (20.0mmol)、トルエン1.68ml及びn-オクタン0.788mlをシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。この混合溶液にアルミニウムトリイソブトキシドの125mmol/Lトルエン溶液3.20ml (0.400*30

*mmol)を加え、ついでジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム192mg (0.200mmol)を室温で加えて十分に攪拌し、最後に四塩化炭素の1030mmol/Lトルエン溶液0.389ml (0.400mmol)を加えた。得られた混合物を80℃に加熱することにより重合反応を開始させた。

【0058】重合反応を開始後180時間経過後、反応混合液を-78℃に冷却することにより、重合反応を停止させた。メタクリル酸メチル及びアクリル酸メチルの重合率はそれぞれ92%及び77%であり、また、反応混合液中に存在するポリ(メタクリル酸メチル-アクリル酸メチル)ランダム共重合体のMnは6000、Mwは9500で、従ってMw/Mnは1.58であった。

【0059】実施例7と比較例5とを比較すれば明らかなように、本発明の開始剤系を用いた場合は、本発明の範囲外の遷移金属錯体としてジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、開始剤として四塩化炭素及び活性化剤としてアルミニウムトリイソブトキシドを用いた場合に比べ、二種類の単量体混合物を用いたランダム共重合体の分子量分布は狭いことが分かる。

【0060】

【発明の効果】本発明のリビングラジカル重合開始剤系によれば、幅広い種類のラジカル重合性単量体について、分子量を制御しつつ高速に重合させることができ、更に分子量分布の狭い重合体を製造することが可能となる。そして、そのリビングラジカル重合開始剤系を二種以上のラジカル重合性単量体の共重合に適用した場合、各種の単量体の幅広い組み合わせについて、分子量を制御しつつ高速に共重合させることができ、更には分子量分布の狭い共重合体を製造することが可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 岡本 佳男
愛知県名古屋市東区矢田町2-66 名大矢田町宿舎222

(72)発明者 安藤 剛
京都府京都市左京区聖護院蓮華蔵町26 八星マンション31号

(72)発明者 阿部 こよみ
奈良県奈良市佐保台2-902-566

(72)発明者 渡辺 康弘
京都府京都市上京区堀川西入西丸太町191番地 ジョイフル二条城406号室

(72)発明者 寺田 和俊
茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社クラレつくば研究所内

(72)発明者 大竹 富明
茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社クラレつくば研究所内

(72)発明者 岡野 善道
兵庫県姫路市網干区新在家1239 ダイセル化学工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 西村 政通
兵庫県姫路市網干区新在家1239 ダイセル化学工業株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4J015 DA09 DA33

THIS PAGE BLANK (USPTO)